

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
 [PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 D00-T-172CT1	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JPO0/06075	国際出願日 (日.月.年) 06.09.00	優先日 (日.月.年) 10.09.99	
出願人(氏名又は名称) ダイキン工業株式会社			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
 この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
 第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



第III欄 要約 (第1ページの5の続き)

燃料改質器(5)に原燃料の部分酸化反応に対して活性を呈する触媒(27)を設け、この燃料改質器(5)に対する原燃料と酸素と水蒸気との供給は、該原燃料の炭素のモル数に対する酸素のモル数の比 O_2/C が上記部分酸化反応における O_2/C 量論比の0.9倍以上となり、該原燃料の炭素のモル数に対する水蒸気のモル数の比 H_2O/C が0.5以上となるようにし、触媒(27)において上記部分酸化反応を生じさせると共に、該部分酸化反応によって生成するCOを反応物として生成ガスシフト反応を生ずるようにして、水素を生成する。上記燃料改質器(5)は、外部加熱量を低減すると共に、改質ガス中のCO濃度を低減するので、燃料電池用改質器として優れる。また、燃料電池の酸素極からの排ガスを燃料改質器(5)の原料ガスである酸素と水蒸気として利用できる。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B3/48、H01M8/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B3/48、H01M8/06、H01M8/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案登録公報	1969-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI、L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP, 6-279001, A (出光興産株式会社) 4. 10月. 1994 (04. 10. 94), 特許請求の範囲, [0015]-[0016], [0042]-[0052] (ファミリーなし)	1-10, 13, 17 11, 12, 14 15, 16
X	EP, 576096, A2 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V.) 29. 12月. 1993 (29. 12. 93), 特許請求の範囲, 第4頁第27-29行 & JP, 6-92603, A 特許請求の範囲, [0012] 第11-14行 & CN, 1031998, A	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 12. 00

国際調査報告の発送日

13. 12. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA, JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋美佐子

4 G

9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 85/05094, A1 (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY P. L. C.) 21. 11月. 1985 (21. 11. 85) 請求項1, 19, TABLE2の実施例3, 4 & JP, 60-239301, A 請求項1, 19, 第2表の実施例3, 4 & EP, 164864, B & US, 4758375, A & C N, 8504091, A	1, 2, 5-7,
X	JP, 60-161303, A (大阪瓦斯株式会社) 23. 8月. 1985 (23. 08. 85) 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第5行-同頁右上欄下から第4行(ファミリーなし)	1-12
Y	JP, 2-160603, A (川崎重工業株式会社) 20. 6月. 1990 (20. 06. 90) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	11, 12
X Y	JP, 11-139802, A (アイシン精機株式会社外1名) 25. 5月. 1999 (25. 05. 99) & DE, 19850864, A	1, 13, 17 14
Y	JP, 4-286870, A (日本電信電話株式会社) 12. 10月. 1992 (12. 10. 92) (ファミリーなし)	14
Y	US, 4365006, A (ENERGY RESERCH CORPORATION) 21. 12月. 1982 (21. 12. 82) & JP, 57-170462, A & EP, 61727, A2	14
X Y	JP, 7-57756, A (株式会社東芝) 3. 3月. 1995 (03. 03. 95) 特許請求の範囲, [0019], 実施例 (ファミリーなし)	1, 3-5, 11-13, 17 14
E A	JP, 2000-306594, A (トヨタ自動車株式会社) 2. 11月. 2000 (02. 11. 00) (ファミリーなし)	1-17



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 3 月 22 日 (22.03.2001)

PCT

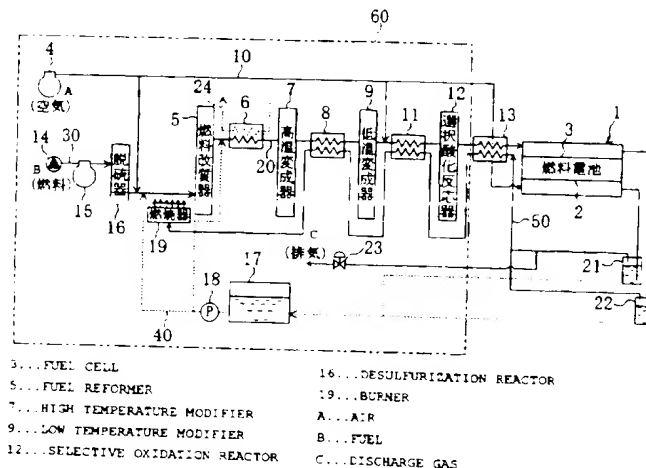
(10) 国際公開番号
WO 01/19727 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 3/48, H01M 8/06 (72) 発明者: および
(21) 国際出願番号: PCT JP00/06075 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 松井伸樹 (MAT-SUI, Nobuki) [JP/JP], 池上周司 (IKEGAMI, Shuji) [JP/JP], 岡本康令 (OKAMOTO, Yasunori) [JP/JP], 米本和生 (YONEMOTO, Kazuo) [JP/JP]; 〒591-8511 大阪府堺市金岡町1304番地 ダイキン工業株式会社 堺製作所 金岡工場内 Osaka (JP).
(22) 国際出願日: 2000 年 9 月 6 日 (06.09.2000)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願平11/257186 1999 年 9 月 10 日 (10.09.1999) JP
特願平11/257196 1999 年 9 月 10 日 (10.09.1999) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
(74) 代理人: 前田 弘, 外 (MAEDA, Hiroshi et al.); 〒550-0004 大阪府大阪市西区靱本町1丁目4番8号 太平ビル Osaka (JP).
(81) 指定国/国内: CN, KR, US.
(84) 指定国/広域: ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
添付公開書類:
— 国際調査報告書

/続葉有/

(54) Title: APPARATUS FOR PRODUCING HYDROGEN GAS AND FUEL CELL SYSTEM USING THE SAME

(54) 発明の名称: 水素ガス生成装置及びそれを用いた燃料電池システム



(57) Abstract: An apparatus for producing hydrogen gas from a hydrocarbon original fuel, oxygen and steam, which comprises a fuel reformer (5) packed with a catalyst (27) having activity for a partial oxidation of the original fuel, and effects the partial oxidation of the original fuel with the aid of the catalyst (27) and then forms hydrogen through the water-gas-shift reaction using the CO gas generated by the partial oxidation reaction as a reactant, wherein the original fuel, oxygen and steam are fed to the fuel reformer (5) in such amounts that a mole ratio of the oxygen to the carbon in the original fuel (O_2/C) is 0.9 times the stoichiometric O_2/C ratio in the partial oxidation reaction or more and a mole ratio of the steam to the carbon in the original fuel (H_2O/C) is 0.5 or more. The fuel reformer (5) is excellent as a modifier for a fuel cell since it reduces the external heat required and also lowers the CO concentration in the resultant modified gas. Further, the fuel reformer (5) can utilize the discharge gas from an oxygen electrode of a fuel cell as oxygen and steam to be used therein.

/続葉有/



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

燃料改質器(5)に原燃料の部分酸化反応に対して活性を呈する触媒(27)を設け、この燃料改質器(5)に対する原燃料と酸素と水蒸気との供給は、該原燃料の炭素のモル数に対する酸素のモル数の比 O_2/C が上記部分酸化反応における O_2/C 量論比の0.9倍以上となり、該原燃料の炭素のモル数に対する水蒸気のモル数の比 H_2O/C が0.5以上となるようにし、触媒(27)において上記部分酸化反応を生じさせると共に、該部分酸化反応によって生成するCOを反応物として生成ガスシフト反応を生ずるようにして、水素を生成する。上記燃料改質器(5)は、外部加熱量を低減すると共に、改質ガス中のCO濃度を低減するので、燃料電池用改質器として優れる。また、燃料電池の酸素極からの排ガスを燃料改質器(5)の原料ガスである酸素と水蒸気として利用できる。

明 細 書

水素ガス生成装置及びそれを用いた燃料電池システム

技術分野

本発明は炭化水素系の原燃料と酸素と水蒸気とによって水素を生成する水素ガス生成装置及びそれを用いた燃料電池システムに関する。

背景技術

水素は炭化水素又はメタノールを改質することによって生成することができ、このような改質によって水素を生成する水素ガス生成装置は、燃料電池、水素エンジン等に使用することができる。燃料電池は、負極に送り込む水素を燃料とし、正極に送り込む酸素を酸化剤として、これらを電解質を通じて反応させる発電器として一般に知られている。

特公昭58-57361号公報には、ロジウム触媒の存在下、炭化水素に、空気、又は空気と酸素、又は空気と水蒸気を作用させ、部分酸化法によって水素及びCO（一酸化炭素）を得ることが記載されている。反応温度は690～900℃である。空気及び酸素は炭化水素の酸化剤として用いられ、水蒸気は酸化反応で酸化されずに残る燃料から水蒸気改質反応で水素を生成する目的に用いられている。従って、炭化水素に空気と水蒸気とを作用させたときにロジウム触媒上で生ずる反応は部分酸化反応と水蒸気改質反応である。

特開昭54-76602号公報には、815～1930℃及び1～250絶対気圧の条件下において、炭化水素に自由酸素を含むガスを作用させ、部分酸化によって水素とCOとを生成する方法が記載され、また、その際に水蒸気を温度モデレータ、炭化水素燃料の予熱、分散、移動のために添加することが記載されている。

特開平6-92603号公報には、炭化水素と酸素含有ガスと水蒸気とを、触媒の存在下、2～100バールの圧力、750～1200℃（好ましくは1000～12

0 0 °C) の温度で部分酸化反応させることにより、水素とCOとを生成することが記載されている。

特開平7-57756号公報には、触媒の存在下、炭化水素に水蒸気を作用させ、水蒸気改質反応によって水素及びCOを生成する燃料改質器に、酸素を導くことによって炭化水素の部分酸化反応を同時に起こさせるようにした燃料電池発電システムが記載されている。これは、水蒸気改質反応が吸熱反応であるから、発熱反応である部分酸化反応を利用して水蒸気改質反応に必要な熱を補うというものである。

特開平10-308230号公報には、触媒の存在下、炭化水素を部分酸化反応によって水素に改質する燃料改質器と、この改質の際に生成するCOを水性ガスシフト反応によって酸化させるCO変成器と、さらに残存するCOを選択酸化させる選択酸化器とを備えた燃料電池発電装置が記載されている。また、上記部分酸化反応に対して活性を呈する触媒の他に炭化水素の水蒸気改質反応に対して活性を呈する触媒を上記燃料改質器に充填するとともに、この改質器に炭化水素、酸素及び水蒸気を供給することにより、炭化水素の部分酸化反応と水蒸気改質反応とによって水素を生成することも記載されている。

上述の通り、炭化水素を部分酸化反応によって水素に改質するに当たり、触媒の存在下で炭化水素に酸素及び水蒸気を作用させることは知られているが、その水蒸気は吸熱反応である水蒸気改質反応を得るために、あるいは温度調節等のために添加されている。これでは、改質反応を維持するために燃料改質器に伝熱面積の大きな外部加熱手段を設ける必要があるとともに、炭化水素の部分酸化反応や水蒸気改質反応によって比較的多量のCOが生成する。従って、COの存在が問題になる場合は、例えばCOによって燃料電池の触媒電極が被毒することを避けるためには、このCOを酸化除去する大型の変成器を必要とする。

なお、上記特開平7-57756号公報や特開平10-308230号公報に記載されているように、水蒸気改質反応による吸熱分を部分酸化反応による発熱で補うことにより、外部加熱手段を不要にするという考え方もあるが、メタンの場合、水蒸気改質反応の反応熱は約205 kJ/モル(吸熱)であるのに対して、部分酸化反応の

反応熱は約 36 kJ/mol であって、その熱量差が大きい。従って、主として水蒸気改質反応を起こさせるために水蒸気を添加するという考え方では外部加熱手段をなくすことは実際には難しい。

すなわち、本発明の課題は、上述の燃料改質反応を維持するために要求される外部加熱量を少なくすること、ひいては零にすることを課題の一つとする。

また、本発明は、燃料の改質によって生ずる CO 量を極力低減すること、そして、このことにより CO 変成器の負担を軽減することも課題の一つとする。

また、本発明は、燃料電池システム全体として熱の有効利用を図ること、そして、システム構成の簡素化を図ることも課題とする。

発明の開示

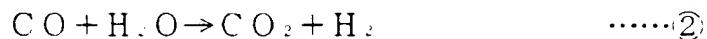
この出願の発明は、このような課題に対して、部分酸化反応と水性ガスシフト反応とを逐次的に進行させようとしている。

すなわち、この出願の発明は、炭化水素系の原燃料と酸素と水蒸気とによって水素を生成する水素ガス生成装置であって、

上記原燃料の部分酸化反応に対して活性を呈する触媒 (27) が設けられた燃料改質器 (5) を備え、

上記触媒 (27) 上において上記部分酸化反応を生じ、該部分酸化反応によって生成する CO を反応物として水性ガスシフト反応を生ずるように当該改質器 (5) に上記原燃料と酸素と水蒸気とが供給されることを特徴とする。

上記逐次反応を式で表せば次のようになる。



①式が部分酸化反応であり、この反応によって目的とする水素が得られるとともに、同時に生ずる CO が②式の水性ガスシフト反応によって酸化され、その際に水素が発生する。原料ガスへの水蒸気の添加は①の部分酸化反応における燃料転化率には大きな影響を与えないが、その添加により②の水性ガスシフト反応を生じ易くなる (平衡

が生成側に傾く)から、水素の収率が高くなる。

①の部分酸化反応は発熱反応であり、原燃料 C_nH_m がメタン (CH_4) の場合は $\Delta H = -36.07 \text{ kJ/mol}$ である。②の水性ガスシフト反応も発熱反応であって、 $\Delta H = -41.12 \text{ kJ/mol}$ である。従って、改質反応を開始させるために燃料改質器 (5) 又は原料ガス (原燃料、酸素又は空気、並びに水蒸気) を所定温度まで加熱する必要があるものの、反応が始まった後は、反応を維持するに必要な熱が反応熱によって得られ、外部からの加熱量を少なくすることができ、ひいては外部加熱を不要にすることができる。

また、①の部分酸化反応によって生ずる CO が②の水性ガスシフト反応によって酸化されるため、改質ガスの CO 濃度が低くなる。従って、改質ガスの CO 濃度低減のために CO 変成器 (CO を水性ガスシフト反応によって酸化させる機器) や CO 選択酸化反応器を設ける場合でも、それらの負担が小さくなり、それらの小型化が図れる。

上記燃料改質器 (5) の出口ガス中の CO に対する CO_2 の比である CO_2 / CO 比が 0.2 以上となるように上記水性ガスシフト反応を調整することが好ましい。これにより、水素の収率を高めることができる。

この点は後述する実施例でさらに明らかになるが、 CO_2 / CO 比が高いということは、水性ガスシフト反応が進んでいるということであり、それにより、水素が発生するからである。

上記 CO_2 / CO 比の増大、すなわち、水性ガスシフト反応の進行には、上記燃料改質器 (5) に対する原燃料と水蒸気との供給割合が関係し、原燃料の炭素のモル数に対する水蒸気のモル数の比 H_2O / C が 0.5 以上となるようにすることが好ましい。

本発明では水蒸気は水性ガスシフト反応のために添加されるものであり、 H_2O / C 比が高くなると、それによって水性ガスシフト反応が良く進行することになる。当該比が 0.5 未満であれば、水性ガスシフト反応が十分に促進されず、得られるガスの CO 濃度が高くなるため、 CO 変成器の小型化が図れない。また、水素の収率も向上しない。

また、このように当該 H_2O / C 比を0.5以上にすることにより、水性ガスシフト反応によって改質ガスの CO 濃度が確実に低下するから、 CO 変成器の過昇温を防止することができる。すなわち、改質ガス中の CO 濃度が高い場合、該変成器はそこの水性ガスシフト反応によって温度が過度に上昇し（例えば、変成器入口ガス温度よりも100 K以上高温になり）、触媒のシントリングないしは早期劣化を招くことがあるが、これが防止される。

上記 H_2O / C 比は3以下であることが好ましい。この比を高めること、すなわち、水蒸気量を多くすることは上記水性ガスシフト反応を促進する上では有利になるが、水蒸気量を増やすためにはそれだけ多くの熱量を必要とし、システム全体としてみたときのエネルギー効率が低下する。そのために、当該比を3以下にするものである。

上記燃料改質器（5）の出口ガス温度は800°C以下であることが好ましい。上述の如く部分酸化反応及び水性ガスシフト反応は発熱反応であるから、吸熱反応である水蒸気改質反応の場合とは違って当該反応温度が高くなり過ぎると、反応の進行に不利になるためである。当該出口ガス温度の下限は450°C程度が好ましい。これよりも低温になると、部分酸化反応及び水性ガスシフト反応が進み難くなるためである。

上記燃料改質器（5）に対する原燃料と酸素との供給割合は、原燃料の炭素のモル数に対する酸素のモル数の比 O_2 / C が上記部分酸化反応における O_2 / C 量論比の0.9倍以上となるようにすることが好ましい。

上記 O_2 / C 比を上記部分酸化反応における O_2 / C 量論比の0.9倍以上となるようにするのは、これにより、当該燃料改質器（5）に供給する原料ガスの流速（空間速度）が高い場合でも、燃料転化率（改質率）を高いものにすることができるからである。上記 O_2 / C 比が上記部分酸化反応における O_2 / C 量論比の0.9倍以上であれば、燃料転化率が90%近くになり実用に供することができる。これとは逆に上記 O_2 / C 比が上記部分酸化反応における O_2 / C 量論比の0.9倍よりも低いと、燃料転化率が90%近くまで行かず、実用に供することができない。

上記部分酸化反応における O_2 / C 量論比は、上記①式から明らかなように0.5であるから、当該 O_2 / C 比は0.45以上ということになる。

なお、当該比の下限を上記量論比よりも低くすると、原燃料の一部が水蒸気改質反応を起こす可能性があるが、その割合は僅かであり、主反応たる部分酸化反応に及ぼす熱的影響（温度低下）は問題にならない。

水蒸気改質反応をできるだけ生じないようにするには、当該 O_2 / C 比を上記量論比よりも大きく、すなわち、0.5よりも大きくすればよい。但し、当該比が大きくなり過ぎると、完全酸化反応を生じ易くなって水素の収率が低下するから、当該 O_2 / C 比の上限は上記 O_2 / C 量論比の1.5倍、すなわち、0.75程度にすることが好ましい。

また、以上から明らかなように、上記燃料改質器（5）に対する原燃料と酸素と水蒸気との供給割合は、該原燃料の炭素のモル数に対する酸素のモル数の比 O_2 / C が上記部分酸化反応における O_2 / C 量論比の0.9倍以上となり、且つ該原燃料の炭素のモル数に対する水蒸気のモル数の比 H_2O / C が0.5以上となるようにすることが好ましい。

また、上記燃料改質器（5）に対する原燃料と酸素と水蒸気との供給割合は、該原燃料の炭素のモル数に対する酸素のモル数の比 O_2 / C が上記部分酸化反応における O_2 / C 量論比の0.9倍以上且つ1.5倍以下となり、且つ該原燃料の炭素のモル数に対する水蒸気のモル数の比 H_2O / C が0.5以上且つ3以下となるようにし、上記燃料改質器（5）の出口ガス中のCOに対する CO_2 の比 CO_2 / CO が0.2以上となるように上記水性ガスシフト反応を調整し、上記燃料改質器（5）の出口ガス温度が800℃以下となるようにすることが好ましい。

上記炭化水素系の原燃料としては、上記メタンの他、プロパン、天然ガス（LNGを含む）、ナフサ、灯油、液化石油ガス（LPG）、都市ガス等を採用することができる。

部分酸化反応に対して活性を呈する触媒（27）の触媒金属としては、ロジウム及びルテニウムが好ましい。これらの触媒金属は、担体（サポート）に対して金属単体の形で担持させても合金の形で担持させても、化合物、例えば酸化物の形で担持させたものであってもよい。また、2種以上の触媒金属（例えばロジウムとルテニウムの

2種)を同じ担体に担持させたものであっても、それぞれ別個の担体に担持された2種以上の触媒金属の混合物であってもよい。

担体としては、比表面積の大きな無機多孔質体が好ましく、例えばアルミナが好ましい。

上記担体に触媒金属を担持させてなる触媒(27)は、ペレット状で燃料改質器(5)に充填することができ、また、ハインダによってモノリス担体、例えばハニカム状のものに担持させるようにすることができる。

上述の如く上記燃料改質器(5)によれば、CO濃度の低い改質ガスが得られるが、そのCO濃度をさらに低下させるために、CO高温変成器、CO低温変成器及びCO部分酸化反応器のうちの少なくとも1つを設けるようにしてもよい。

この出願の他の発明は、上述の如き水素ガス生成装置と、この水素ガス生成装置によって生成された水素を燃料として発電する燃料電池(1)とを備えていることを特徴とする燃料電池システムである。

この発明によれば、水素の収率が高くなるとともに、改質反応を維持するための外部からの加熱量を少なくすることができ、ひいては外部加熱を不要にすることができる。また、燃料改質器(5)から燃料電池へ向けて送られる改質ガスのCO濃度が低くなり、CO変成器やCO選択酸化反応器を設ける場合でも、それらの負担が小さくなり、それらの小型化が図れる。

上記原料ガスのうち酸素(又は空気)及び水蒸気は、各々の供給源を別個に設けて燃料改質器(5)に供給することができるが、燃料電池の排ガスをそれらに利用することもできる。すなわち、燃料電池の酸素極から排出されるガスには、電池反応に使用されなかった酸素と、電池反応によって生成する水蒸気とが含まれている。そこで、この酸素極の排ガスを上記燃料改質器(5)に対して供給する排ガス供給手段を設けるようにすれば、上記酸素(又は空気)供給源、水蒸気供給源及びそれらの供給管を省略することが可能になり、燃料電池システムの構成が簡素になる。但し、酸素(又は空気)や水蒸気の補給手段を別に設けて、上記酸素極の排ガスに補給するようにしてもよい。

また、上記燃料電池の出力電流を調節する出力電流調節手段を設ければ、それによって上記燃料改質器（５）に供給される排ガスの酸素濃度及び水蒸気濃度を所定範囲になるように調節することができる。

すなわち、燃料電池における燃料（水素）利用率及び酸素（空気）利用率は、該燃料電池の負荷（電力使用量）によって変動する。つまり、燃料電池に対する燃料流入量及び酸素流入量を一定にしたとき、該電池の出力電流値を変化させれば、電池反応によって消費される水素及び酸素の量が増加し、それに伴って発生する水蒸気量も変化する。従って、この出力電流値を調節することにより、燃料改質に適した所定酸素濃度及び水蒸気濃度の排ガスを燃料改質器（５）に供給することができる。

上記燃料電池は、その酸素利用率が 0.4～0.75（供給酸素量の 40～75 %）となるように出力電流を調節することが好ましい。これにより、燃料改質器（５）の原料ガスの H_2O/C 比を 0.67～3.0 程度に調節することができる。

すなわち、燃料電池では理論的には酸素消費量の 2 倍の水蒸気が発生するから（ $O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$ ）、酸素利用率が 0.4 のときは、その倍の 0.8 相当の水蒸気が発生し、残存酸素量は 0.6 相当量になる。従って、当該排ガスの H_2O/O_2 比は（0.8/0.6）となる。この排ガスの燃料改質器（５）への供給量を原料ガスの O_2/C 比が化学量論比である 0.5 となるように調節すれば、この原料ガスの H_2O/C 比は次のようになる。

$$H_2O/C \text{ 比} = 0.5 \times (0.8/0.6) = \text{約} 0.67$$

同様に酸素利用率 0.75 の場合を計算すると、次のようになる。

$$H_2O/C \text{ 比} = 0.5 \times (1.5/0.25) = 3$$

上述の如く上記燃料改質器によれば、CO 濃度の低い改質ガスが得られるが、その CO 濃度をさらに低下させるために、CO 高温変成器、CO 低温変成器及び CO 部分酸化反応器のうちの少なくとも 1 つを設け、それを通過させて燃料電池に供給するようにすることができる。

図1は本発明の実施形態に係る水素ガス生成装置及びこれを用いた燃料電池システムの構成図である。

図2は同システムの燃料改質器及び燃焼器の構造を示す断面図である。

図3は原料ガスの H_2O/C 比と改質ガスの CO_2/CO 比と水素収量比との関係を示すグラフ図である。

図4は本発明の別の実施形態に係る燃料電池システムの構成図である。

図5は燃料電池システムのエネルギー効率が最も高くなる燃料利用率と燃料転化率との関係を示すグラフ図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説述すために、添付の図面に従ってこれを説明する。添付図面の主な符号は次の通りである。

- 1 燃料電池
- 2 酸素極
- 3 水素極
- 4 空気圧縮機（空気源）
- 5 燃料改質器
- 7 CO 高温変成器
- 14 水タンク（水蒸気源）
- 27 触媒
- 35 排ガス供給管（排ガス供給手段）
- 38 電力調節器（出力電流調節手段）
- 39 流量調節弁（空気補給手段）
- 40 水供給管（水蒸気供給手段）
- 60 水素ガス生成装置

まず、燃料電池システムの全体説明をする。

図 1 に示す燃料電池システム構成において、1 は触媒電極である酸素極（カソード）2 と同じく触媒電極である水素極（アノード）3 とを有する固体高分子電解質型の燃料電池であり、酸素極 2 には空気圧縮機 4 が空気供給管 10 によって接続され、水素極 3 には燃料改質器 5 が改質ガス供給管 20 によって接続されている。改質ガス供給管 20 には、第 1 熱交換器 6、CO 高温変成器 7、第 2 熱交換器 8、CO 低温変成器 9、第 3 熱交換器 11、CO 選択酸化反応器 12 及び第 4 熱交換器 13 が、燃料電池 1 に向かって順に設けられている。

燃料改質器 5 には原燃料源（都市ガス）14 が原料ガス供給管 30 によって接続されている。この原料ガス供給管 30 にはガス圧縮機 15 及び脱硫器 16 が燃料改質器 5 に向かって順に設けられている。また、燃料改質器 5 には、上記空気圧縮機 4 から部分酸化反応用の空気を供給すべく上記空気供給管 10 から分岐した管が接続されているとともに、水性ガスシフト反応用の水蒸気を得るための水を噴霧供給すべく水タンク 17 が供給管 40 によって接続されている。水供給管 40 にはポンプ 18 が設けられている。

原燃料源 14 からの原燃料、空気圧縮機 4 からの空気及び水タンク 17 からの水蒸気は燃焼器 19 によって加熱して燃料改質器 5 に供給できるようになっている。また、改質ガス供給管 20 の第 1 熱交換器 6 の上流部位には水性ガスシフト反応用の水蒸気を得るための水を噴霧供給すべく上記水供給管 40 から分岐した管が接続されている。改質ガス供給管 20 の第 3 熱交換器 11 の上流部位には選択酸化反応器 12 のための空気を供給すべく上記空気供給管 10 から分岐した管が接続されている。

以上において、空気圧縮機 4、燃料改質器 5、CO 高温変成器 7、CO 低温変成器 9、選択酸化反応器 12、熱交換器 6、8、11、原燃料源 14、ガス圧縮機 15、脱硫器 16、水タンク 17、ポンプ 18、燃焼器 19 及び各配管 10、20、30、40 は、本発明に係る水素ガス生成装置 60 を構成している。

燃料電池 1 の酸素極 2 の排ガス及び水素極 3 の排ガスは、気水分離器 21、22 に通した後合流させて燃焼用ガスとしてガス管 50 により燃焼器 19 に送るように構成されている。酸素極 2 の排ガスは弁 23 によって大気に適宜排出できるようになっ

ている。上記ガス管50は、上記第4熱交換器13、第3熱交換器11及び第2熱交換器8を順に通るように配管されており、排ガスは各熱交換器における改質ガスとの熱交換によって加熱されて燃焼器19に供給されるようになっている。従って、改質ガスは逆に各熱交換器で冷却されて燃料電池1に送られることになる。第1熱交換器6には別の冷却水管24が通されていて、改質ガスはその冷却水との熱交換によって冷却されるようになっている。

上記燃料改質器5には部分酸化反応に活性を呈する触媒（Ru又はRhを Al_2O_3 に担持させてなる触媒）が充填され、CO高温変成器7には高温（400℃前後）での水性ガスシフト反応に活性を呈する触媒（ Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 ）が充填され、CO低温変成器9には低温（180℃前後）での水性ガスシフト反応に活性を呈する触媒（CuO、ZnO）が充填され、CO選択酸化反応器12にはCOの選択酸化反応に活性を呈する触媒（Ru又はPtを Al_2O_3 又はゼオライトに担持させてなる触媒）が充填され、燃焼器19には燃焼触媒が充填されている。また、燃料改質器5には予熱用の電気ヒータが設けられている。

図2は燃料改質器5と燃焼器19とを一体にした反応装置25を示す。同図の反応装置25においては、上部の燃料改質器5と下部の燃焼器19との間に電気ヒータ26が組み込まれている。燃料改質器5の部位にはハニカム状のモノリス担体に触媒を担持させたハニカム触媒27が装填されている。燃焼器19の部位には燃焼触媒28が充填されており、この燃焼器19の触媒充填部を貫通するように原料ガス通路29が下端の原料ガス入口31から電気ヒータ配設部に延びている。また、同図において、32は改質ガスの出口、33は燃料電池1からの排ガスの入口、34は燃焼排ガスの出口である。

上記燃料電池システムにおいては、その起動時には燃料改質器5の温度が低いため、電気ヒータが作動されて触媒が活性を呈する温度になるまで、例えば460℃程度まで加熱される。起動後は電気ヒータは停止され、原料ガス（原燃料、空気及び水蒸気の混合ガス）が燃焼器19で予熱されるだけになる。原料ガスは、 H_2O/C 比が0.5～3になるように、 O_2/C 比が0.45～0.75になるように、原燃料、

空気及び水蒸気の供給量が調整され、また、燃料改質器5の出口ガス温度は800℃以上に上昇しないように別途調整される。最も好ましい操作条件は、上記 H_2O/C 比が1.0、 O_2/C 比が0.52~0.60（好ましくは0.56）、燃料改質器5の出口ガス温度が720℃、燃料改質器5の出口ガスの CO_2/CO 比が0.4というものである。

原燃料は脱硫された後に空気及び噴霧水と共に電気ヒータ又は燃焼器19によって加熱されて燃料改質器5の触媒に供給される。この加熱によって噴霧水は水蒸気になる。燃料改質器5の触媒上では原燃料の部分酸化反応が起こり、水素とCOとが生成する（①式参照）。この燃料改質器5内には水蒸気が存在するため、同時に水性ガスシフト反応が起こって水素と二酸化炭素とが生成し、CO濃度が低下する（②式参照）。

燃料改質器5を出た改質ガスは、第1熱交換器6によって400℃程度まで温度が下がってCO高温変成器7へ送られ、その触媒上で生ずる水性ガスシフト反応によってさらにCO濃度が低下する。CO高温変成器7を出た改質ガスは第2熱交換器8によって180℃程度まで温度が下がってCO低温変成器9へ送られ、その触媒上で生ずる水性ガスシフト反応によってさらにCO濃度が低下する。CO低温変成器9を出た改質ガスは第3熱交換器11によって140℃程度まで温度が下がってCO選択酸化反応器12へ送られ、その触媒上で生ずるCOの選択酸化反応によってCO濃度がさらに低下する。CO選択酸化反応器12を出た改質ガスは第4熱交換器13によって80℃程度まで温度が下がって燃料電池1の水素極3に入る。

燃料電池1では水素極3の電極表面で $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ 、酸素極2の電極表面で $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ の電池反応を起こす。従って、酸素極2の排ガスには電池反応に使われなかった余剰空気と電池反応によって生じた水蒸気とが含まれる。一方、水素極3の排ガスには電池反応に使用されなかった水素、未改質の原燃料、空気及び水蒸気が含まれる。

酸素極2及び水素極3の各排ガスは気水分離器21, 22を通して合流し、第4熱交換器13、第3熱交換器11及び第2熱交換器8によって熱交換により加熱されて

燃焼器 19 に送られる。この排ガスには含まれている水素及び酸素は、燃焼器 19 において燃焼触媒の作用によって反応し、その反応熱が原料ガスの予熱源となり、また、この排ガスに含まれている未改質の原料も同時に燃焼して予熱源となる。

次に H_2O/C 比と CO_2/CO 比と水素収量比との関係について説明する。

図 3 には燃料改質器 5 に導入される原料ガスの H_2O/C 比（原燃料の炭素のモル数に対する水蒸気のモル数の比）と、燃料改質器 5 から出る改質ガスの CO_2/CO 比（改質器出口ガス中の CO に対する CO_2 の比）と、該燃料改質器 5 による水素収量比（ H_2O/C 比が 0.5 であるときの水素収量を 1 とする比）との関係が示されている。燃料改質器 5 の運転条件は、その入口ガス温度が $460^{\circ}C$ 、 O_2/C 比（原燃料の炭素のモル数に対する酸素のモル数の比）が 0.56、ガス圧が 150 kPa というものである。

同図によれば、 H_2O/C 比が増大するにつれて CO_2/CO 比が増大している。 CO_2/CO 比が大きいということは燃料改質器 5 において CO が CO_2 に変化しているということである。この変化の原因としては、原燃料の完全酸化反応と CO の水性ガスシフト反応とが考えられるが、 H_2O/C 比の増大、すなわち、水蒸気量が増えることによって完全酸化反応が進み易くなることは考えられないから、燃料改質器 5 において水蒸気の添加により水性ガスシフト反応が効率良く進んだことがわかる。

そうして、同図から、 H_2O/C 比を 0.5 以上にすれば水素収量が増大すること、また、この水素収量の増大のためには CO_2/CO 比が 0.2 以上になるように、燃料改質器 5 における水性ガスシフト反応を調整すればよいこと、つまり原料ガス組成、反応温度等を調整すればよいことがわかる。

続いて燃料改質器 5 の触媒 27 の種類が改質ガス組成に与える影響について説明する。

燃料改質器 5 に使用する触媒の種類を変えて燃料改質を行なったときの燃料改質器 5 の入口ガス組成（原料ガス組成）と出口ガス組成（改質ガス組成）との関係を表 1 に示す。触媒の種類は、 $Ni-Al_2O_3$ （ Ni を Al_2O_3 に担持させてなる触媒）、 $Rh-Al_2O_3$ （ Rh を Al_2O_3 に担持させてなる触媒）及び $Ru-Al_2O_3$ （ Ru

を Al_2O_3 に担持させてなる触媒) の3種である。

表 1

触媒の種類	ガス	入口組成	出口組成
Ni - Al ₂ O ₃	H ₂	—	0.3071
	N ₂	0.4637	0.4728
	CH ₄	0.2200	0.0549
	CO	—	0.1063
	CO ₂	—	0.0590
	O ₂	0.1233	—
	H ₂ O	0.1931	—
	SV(h ⁻¹)	143000	—
Rh - Al ₂ O ₃	H ₂	—	0.3704
	N ₂	0.4638	0.4301
	CH ₄	0.2199	0.0168
	CO	—	0.1261
	CO ₂	—	0.0566
	O ₂	0.1233	—
	H ₂ O	0.1930	—
	SV(h ⁻¹)	143000	—
Ru - Al ₂ O ₃	H ₂	—	0.3649
	N ₂	0.4638	0.4330
	CH ₄	0.2199	0.0215
	CO	—	0.1211
	CO ₂	—	0.0596
	O ₂	0.1233	—
	H ₂ O	0.1930	—
	SV(h ⁻¹)	143000	—

同表によれば、 $Rh-Al_2O_3$ 触媒及び $Ru-Al_2O_3$ 触媒ではメタンの水素への転化率が高いが、 $Ni-Al_2O_3$ 触媒ではその転化率が低い。これから、燃料改質器5には $Rh-Al_2O_3$ 触媒又は $Ru-Al_2O_3$ 触媒を用いることが好ましいことがわかる。

次に $Rh-Al_2O_3$ 触媒において H_2O/C 比が改質ガス組成に与える影響について説明する。

燃料改質器5に $Rh-Al_2O_3$ 触媒を採用し、 H_2O/C 比を変えて燃料改質を行なったときの燃料改質器5の入口ガス組成（原料ガス組成）と出口ガス組成（改質ガス組成）との関係を表2に示す。

表 2

触媒の種類	ガス	入口組成	出口組成
Rh-Al ₂ O ₃	H ₂	—	0.3913
	N ₂	0.4637	0.4161
	CH ₄	0.2199	0.0086
	CO	—	0.1175
	CO ₂	—	0.0665
	O ₂	0.1233	—
	H ₂ O	0.1931	—
	SV(h ⁻¹)	29000	—
	H ₂	—	0.4121
	N ₂	0.3758	0.4029
	CH ₄	0.1781	0.0073
	CO	—	0.0805
	CO ₂	—	0.0973
	O ₂	0.0999	—
	H ₂ O	0.3462	—
	SV(h ⁻¹)	29000	—

同表によれば、 H_2O/C 比が大きくなることによって CO_2/CO 比が増大し、また、水素収量が増えている。これは図3に示す結果と符合する。

次に燃料電池システムの別の実施形態について説明する。

図4には燃料電池システムの別の実施形態が示されている。先のシステムとの相違点は、燃料改質器5に対して空気圧縮機4の空気及び水タンク17の水を導入することに代えて酸素極2の排ガスを供給管35によって供給する点、電気負荷36に対して燃料電池1と別の電源37とを並列に接続し、燃料電池1の出力電流値を調節する電力調節器38を設けた点、空気供給管10から原料ガス供給管30に向かって延設した分岐管に流量調節弁39を設けて空気補給手段を構成した点である。

すなわち、上述の如く酸素極2の排ガスには水蒸気及び未使用の空気が含まれているから、この排ガスを燃料改質器5に原燃料改質用のガスとして用い、この排ガスの組成を燃料改質に適するものにするために電力調節器38を設けたものである。電力調節器38による燃料電池1の出力電流値の調節により、この燃料電池1の水素及び空気の利用率が変わり、酸素極2の排ガスの酸素濃度及び水蒸気濃度が変化することになる。この調節によって不足する電力は別の電源37によって補われることになる。

燃料電池1における水素の使用量が 1 L/min. (0°C , 1気圧)のときにその利用率が100%であるとする、そのときの出力電流値Aは理論的には次のようになる。

$$A = 2 n F$$

$$= 143 \text{ (アンペア)}$$

$$(A; C \text{ (クーロン) / sec, } n: \text{モル/sec, } F: \text{ファラデー定数})$$

従って、出力電流値を上記理論値よりも下げると水素利用率(燃料利用率)及び空気利用率が低下することになる。この場合、空気利用率は例えば0.4~0.75の範囲で調節することになる。

また、空気利用率を高めた場合に不足する空気は空気圧縮機4からの空気を流量調節弁39によって導入して補うことになる。

次に燃料利用率と燃料転化率との関係について説明する。

図5は原燃料源14から供給される原燃料のうち未改質の原燃料及び未使用の水素

を燃料ガスの予熱に使用する燃料電池システムにおいて、エネルギー効率が最も高くなる、燃料電池 1 の燃料利用率と燃料改質器 5 の燃料転化率との関係をグラフにしたものである。

例えば、燃料転化率は 0.94 のときに最もエネルギー効率の高い燃料利用率は 0.98 となる。この例では原燃料のうちの改質されなかった残り 6 % の原燃料と、改質ガス中の電池反応に利用されなかった残り 2 % の水素とが原料ガスの予熱に利用されることになる。

なお、上記各実施形態では、燃焼器 19 を設けて、燃料電池 1 の排ガスを原料ガスの予熱に利用するようにしたが、燃焼器 19 を省略し、この排ガスを触媒で燃焼させて他の熱源とすることができる。燃料改質器 5 で生ずる部分酸化反応及び水性ガスシフト反応がいずれも発熱反応であるから、起動時に電気ヒータによって燃料改質器 5 を反応温度まで高めた後は、それらの反応熱で反応温度が維持されるからである。

請求の範囲

1. 炭化水素系の原燃料と酸素と水蒸気とによって水素を生成する水素ガス生成装置であって、

上記原燃料の部分酸化反応に対して活性を呈する触媒（27）が設けられた燃料改質器（5）を備え、

上記触媒（27）上において上記部分酸化反応を生じ、該部分酸化反応によって生成するCOを反応物として水性ガスシフト反応を生ずるように当該改質器（5）に上記原燃料と酸素と水蒸気とが供給されることを特徴とする水素ガス生成装置。

2. 上記燃料改質器（5）の出口ガス中のCOに対するCO₂の比であるCO₂/CO比が0.2以上となるように上記水性ガスシフト反応が調整されている請求の範囲第1項に記載の水素ガス生成装置。

3. 上記燃料改質器（5）に対する原燃料と水蒸気との供給割合は、原燃料の炭素のモル数に対する水蒸気のモル数の比H₂O/Cが0.5以上となるようにされている請求の範囲第1項に記載の水素ガス生成装置。

4. 上記H₂O/C比が3以下である請求の範囲第3項に記載の水素ガス生成装置。

5. 上記燃料改質器（5）の出口ガス温度が800℃以下である請求の範囲第1項に記載の水素ガス生成装置。

6. 上記燃料改質器（5）に対する原燃料と酸素との供給割合は、原燃料の炭素のモル数に対する酸素のモル数の比O₂/Cが上記部分酸化反応におけるO₂/C量論比の0.9倍以上となるようにされている請求の範囲第1項に記載の水素ガス生成装置。

7. 上記燃料改質器（5）に対する原燃料と酸素との供給割合は、原燃料の炭素のモル数に対する酸素のモル数の比O₂/Cが上記部分酸化反応におけるO₂/C量論比よりも大になるようにされている請求の範囲第1項に記載の水素ガス生成装置。

8. 上記O₂/C比が上記O₂/C量論比の1.5倍以下である請求の範囲第6項に記載の水素ガス生成装置。

9. 上記燃料改質器（5）に対する原燃料と酸素と水蒸気との供給割合は、該原燃料

の炭素のモル数に対する酸素のモル数の比 O_2/C が上記部分酸化反応における O_2/C 量論比の 0.9 倍以上となり、且つ該原燃料の炭素のモル数に対する水蒸気のモル数の比 H_2O/C が 0.5 以上となるようにされている請求の範囲第 1 項に記載の水素ガス生成装置。

10. 炭化水素系の原燃料と酸素と水蒸気とによって水素を生成する水素ガス生成装置であって、

上記原燃料の部分酸化反応に対して活性を呈する触媒 (27) が設けられた燃料改質器 (5) を備え、

上記触媒上において上記部分酸化反応を生じ、該部分酸化反応によって生成する CO を反応物として水性ガスシフト反応を生ずるように、上記燃料改質器 (5) に対する原燃料と酸素と水蒸気との供給割合は、該原燃料の炭素のモル数に対する酸素のモル数の比 O_2/C が上記部分酸化反応における O_2/C 量論比の 0.9 倍以上且つ 1.5 倍以下となり、且つ該原燃料の炭素のモル数に対する水蒸気のモル数の比 H_2O/C が 0.5 以上且つ 3 以下となるようにされ、

上記燃料改質器 (5) の出口ガス中の CO に対する CO_2 の比 CO_2/CO が 0.2 以上となるように上記水性ガスシフト反応が調整され、

上記燃料改質器 (5) の出口ガス温度が 800°C 以下であることを特徴とする水素ガス生成装置。

11. 上記触媒 (27) の活性点がロジウム及びルテニウムの少なくとも一方によって形成されている請求の範囲第 1 項に記載の水素ガス生成装置。

12. 上記触媒 (27) がハニカム状のモノリス担体に担持されている請求の範囲第 11 項に記載の水素ガス生成装置。

13. 請求の範囲第 1 項乃至第 12 項のいずれか一に記載の水素ガス生成装置と、

上記水素ガス生成装置によって生成された水素を燃料として発電する燃料電池 (1) とを備えていることを特徴とする燃料電池システム。

14. 上記燃料改質器 (5) に水蒸気を供給するために、上記燃料電池の酸素極から排出される水蒸気含有ガスを上記燃料改質器 (5) に対して供給する排ガス供給手段

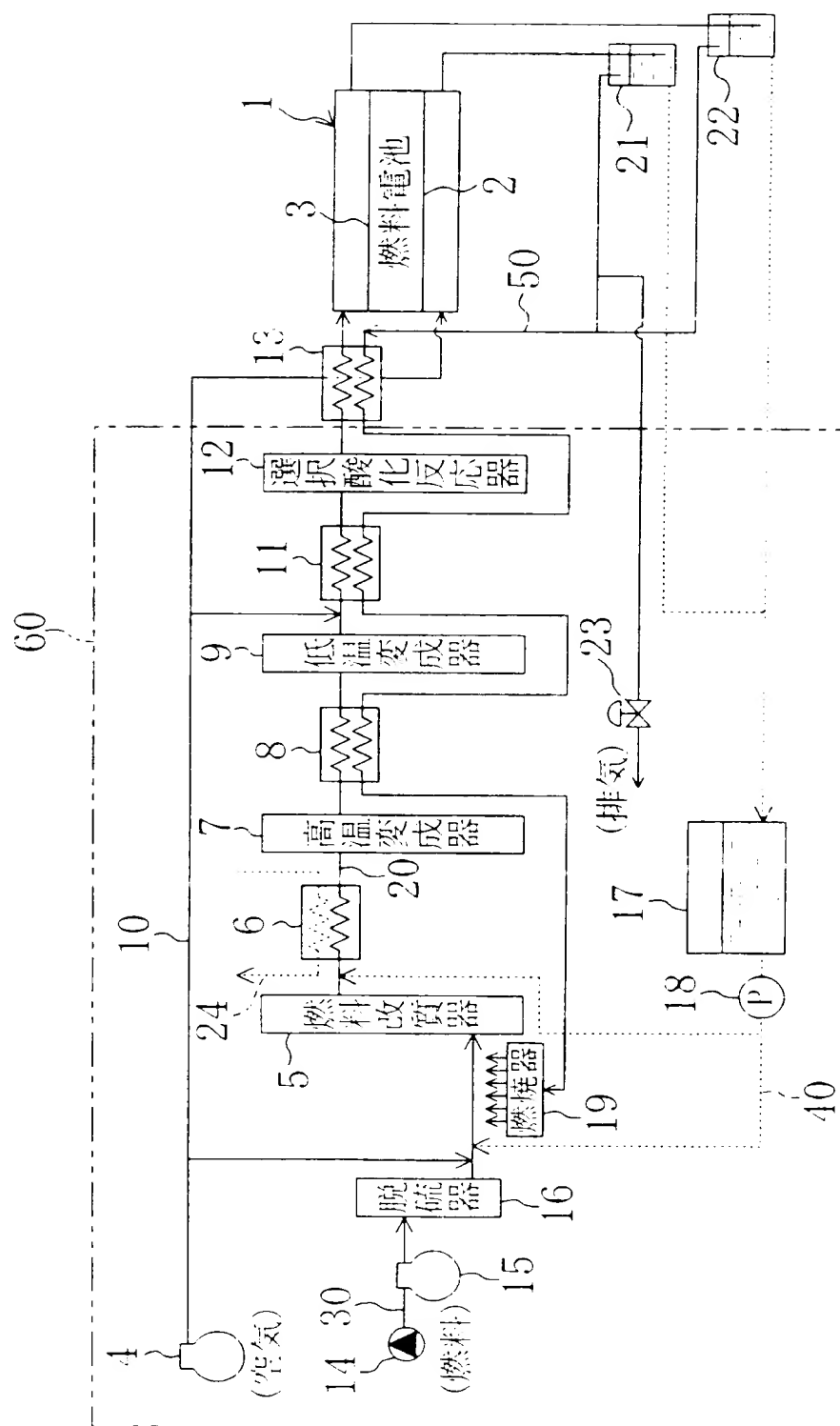
(35)を備えている請求の範囲第13項に記載の燃料電池システム。

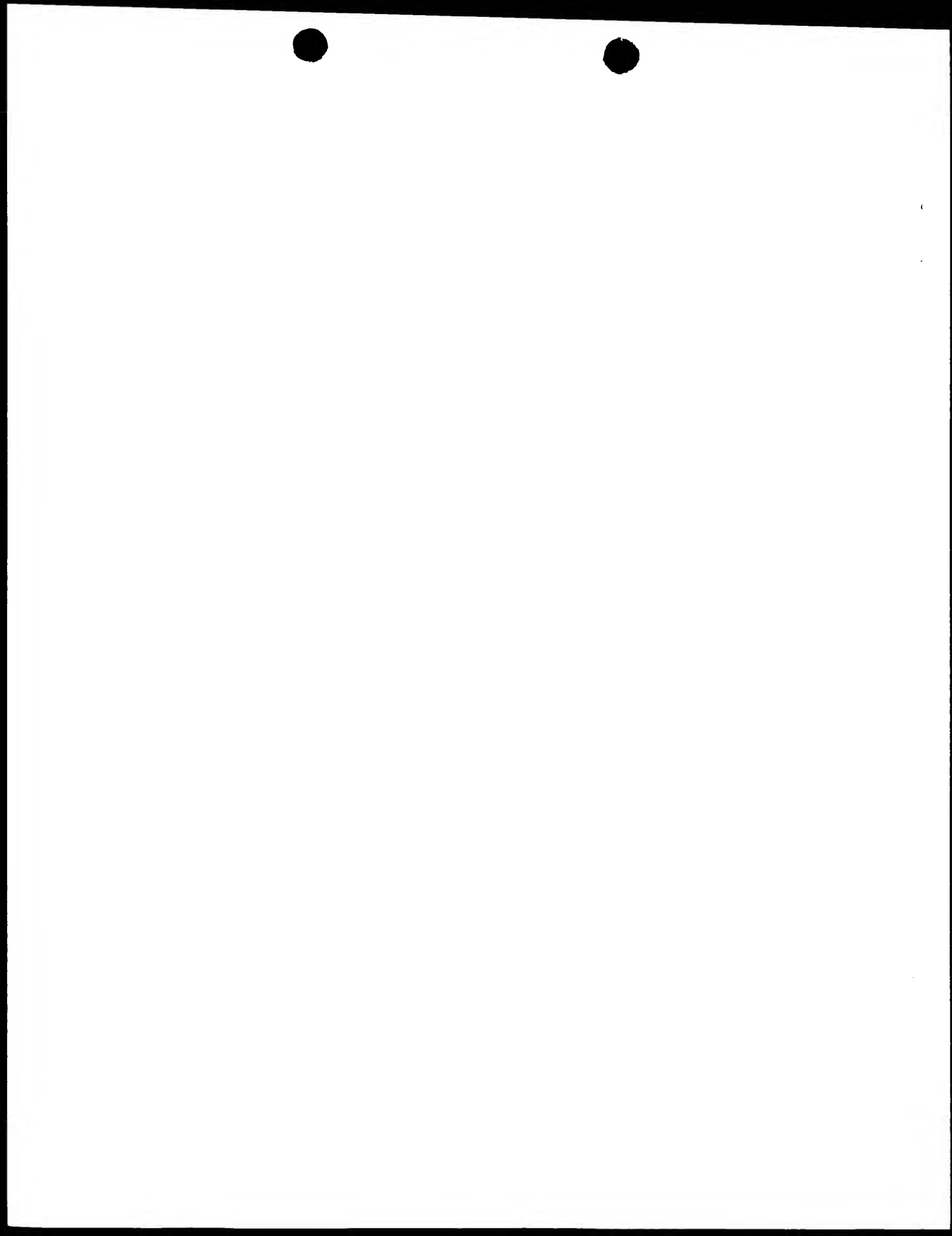
15. 上記燃料改質器(5)に供給される排ガスの酸素濃度及び水蒸気濃度が所定範囲になるように上記燃料電池の出力電流を調節する出力電流調節手段(38)を備えている請求の範囲第13項に記載の燃料電池システム。

16. 上記燃料電池の酸素利用率が0.4~0.75となるように該燃料電池の出力電流を調節する出力電流調節手段を備えている請求の範囲第13項に記載の燃料電池システム。

17. 上記燃料改質器(5)に空気を補給する空気補給手段(39)を備えている請求の範囲第13項に記載の燃料電池システム。

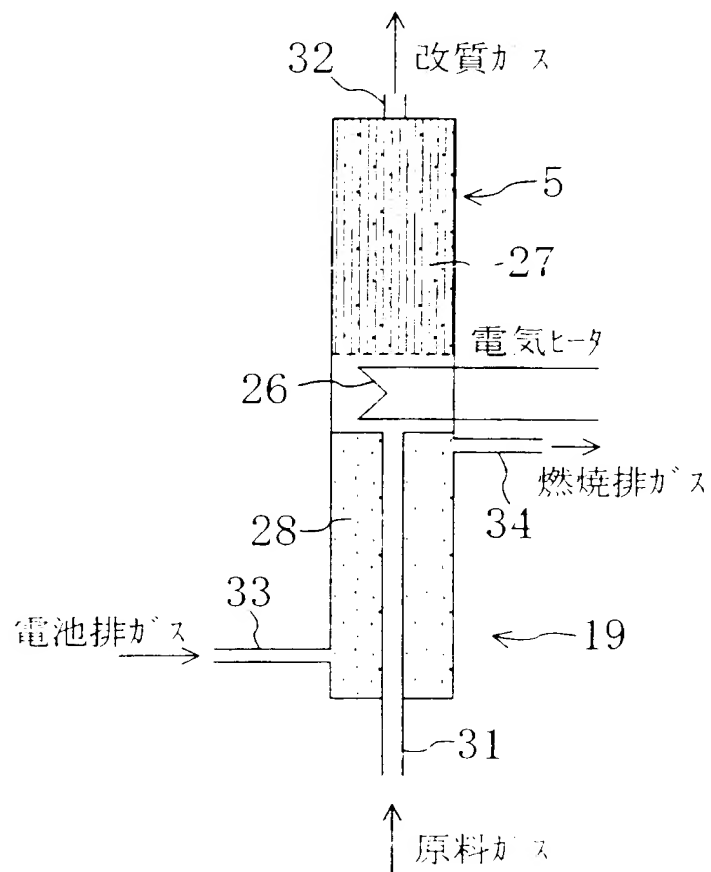
Fig. 1





2:5

Fig. 2





3/5

Fig. 3

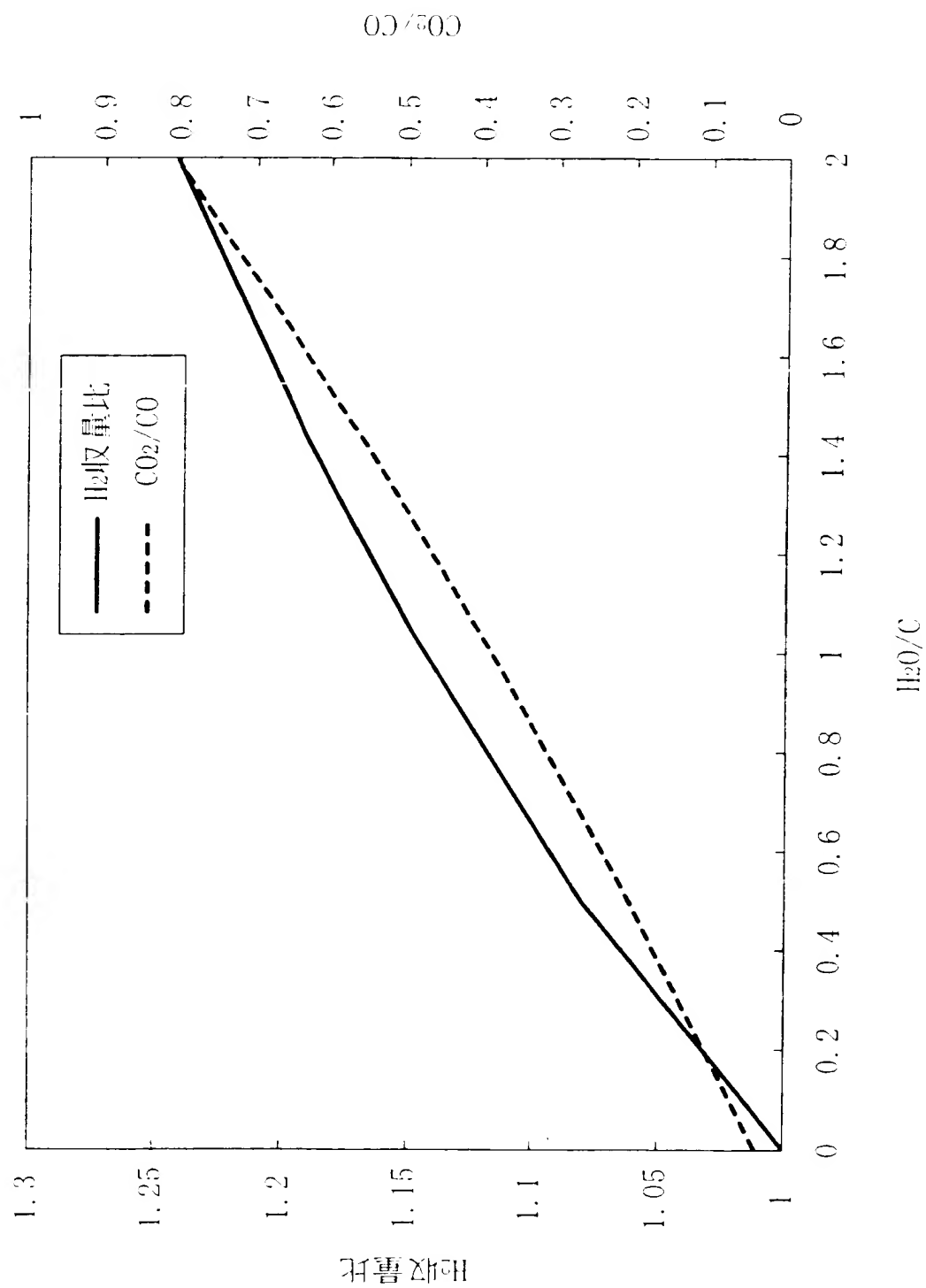
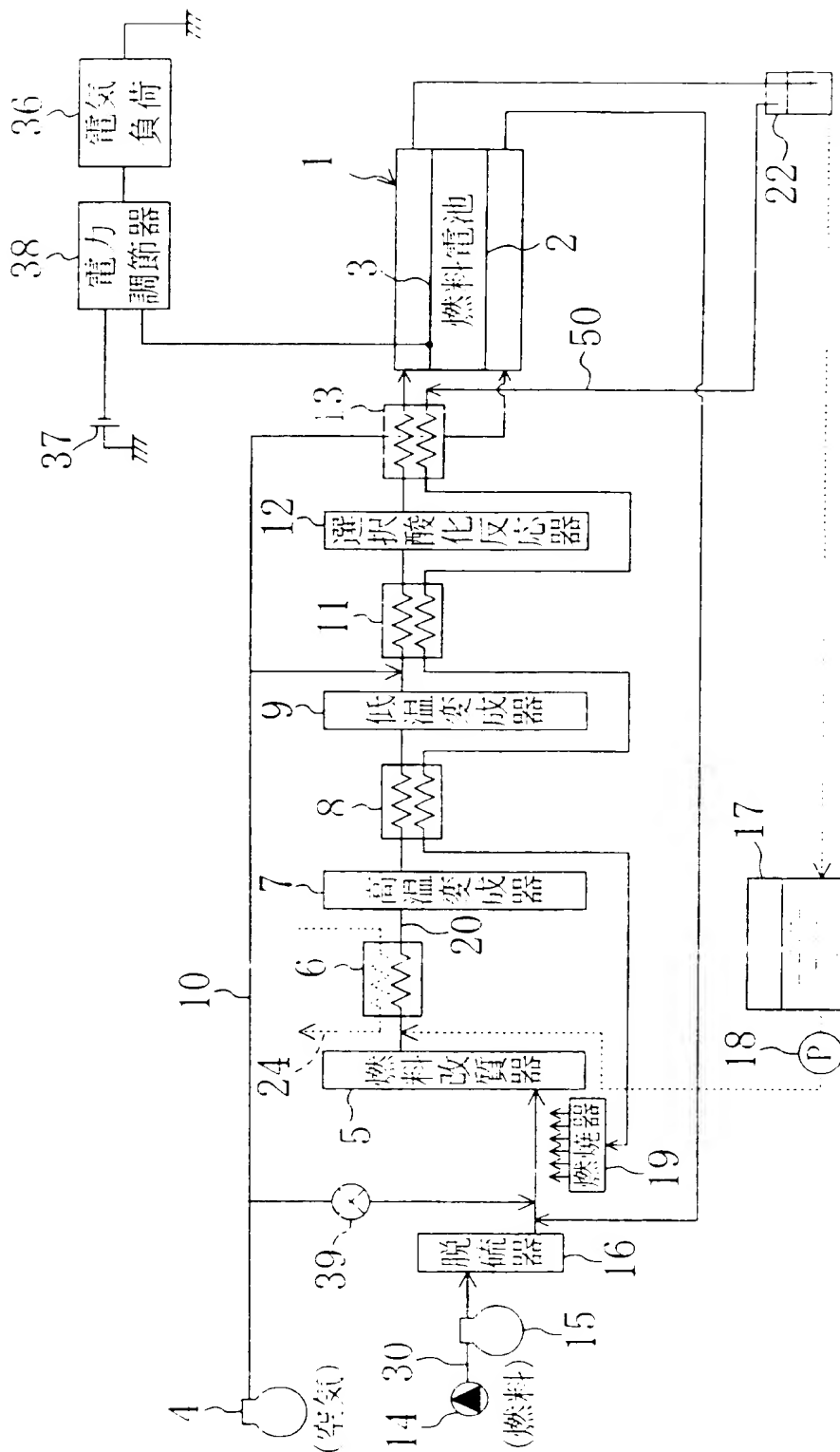
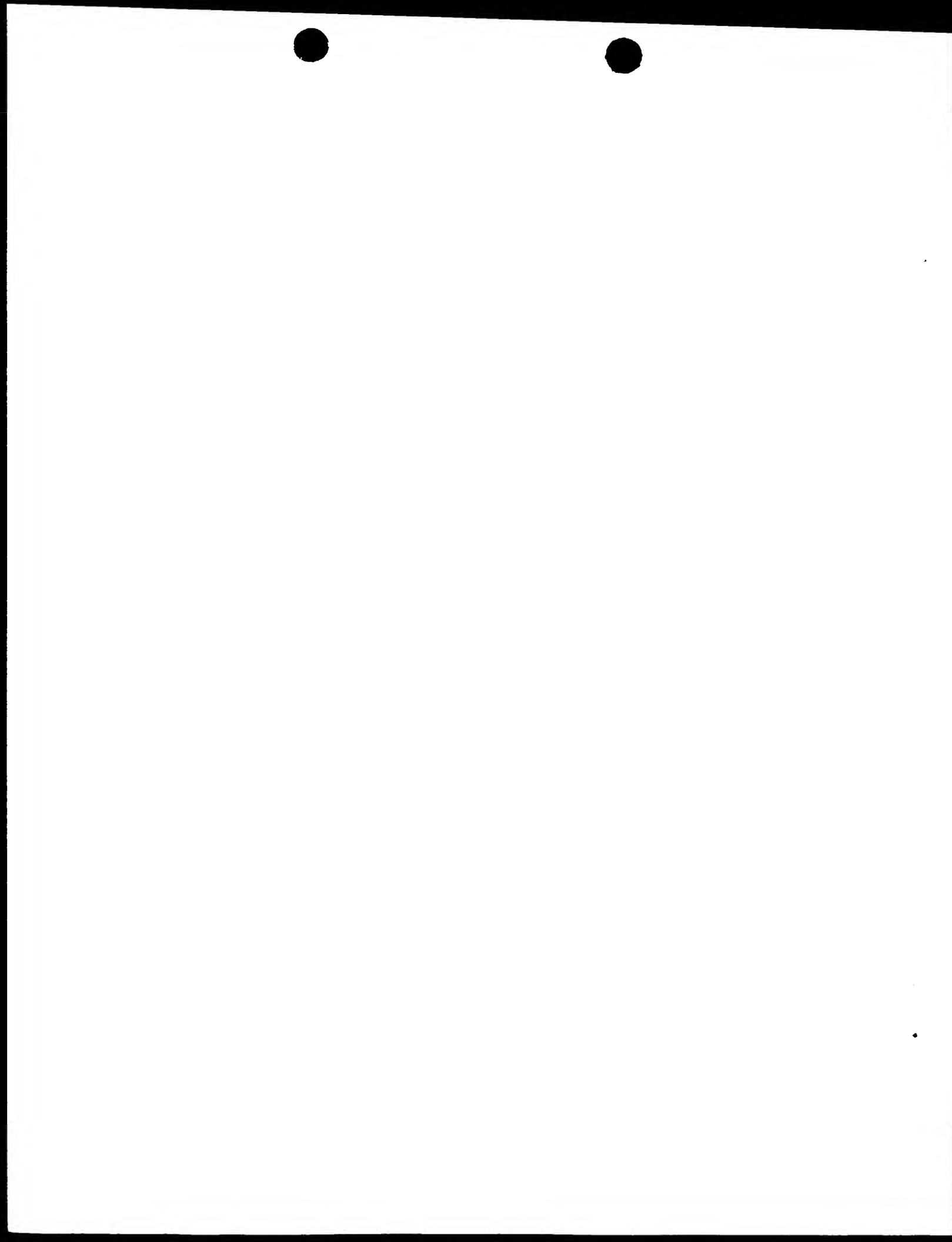




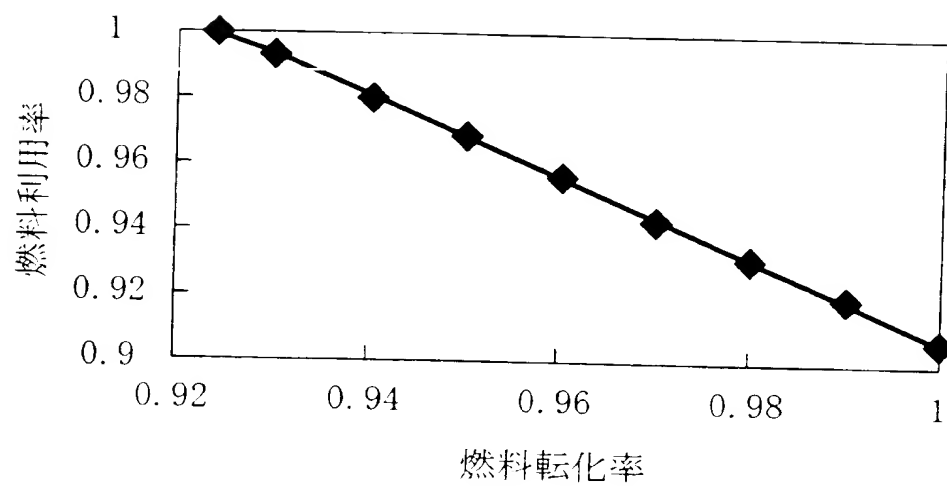
Fig. 4





5/5

Fig. 5





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C01B3/48, H01M8/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B3/48, H01M8/06, H01M8/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1969-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP, 6-279001, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 04 October, 1994 (04.10.94), Claims; Par. Nos. [0015] to [0016], [0042] to [0052] (Family: none)	1-10, 13, 17 11, 12, 14 15, 16
X	EP, 576096, A2 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.), 29 December, 1993 (29.12.93), Claims; page 4, lines 27 to 29 & JP, 6-92603, A Claims; Par. No. [0012], lines 11 to 14 & CN, 1081998, A	1-12
X	WO, 85/05094, A1 (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY P.L.C.), 21 November, 1985 (21.11.85), Claims 1, 19; examples 3,4; in Table 2 & JP, 60-239301, A Claims 1, 19; examples 3,4; in Table 2 & EP, 164864, B & US, 4758375, A & CN, 8504091, A	1, 2, 5-7,

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
04 December, 2000 (04.12.00)

Date of mailing of the international search report
19 December, 2000 (19.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06075

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 60-161303, A (Osaka Gas Co., Ltd.), 23 August, 1985 (23.08.85), Claims; page 2, upper left column, line 5 to page 2, upper right column, the 4 th line from the bottom (Family: none)	1-12
Y	JP, 2-160603, A (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.), 20 June, 1990 (20.06.90), Claims (Family: none)	11,12
X Y	JP, 11-139802, A (AISIN SEIKI CO., LTD. et al.), 25 May, 1999 (25.05.99) & DE, 19850864, A	1,13,17 14
Y	JP, 4-286870, A (Nippon Telegr. & Teleph. Corp. <NTT>), 12 October, 1992 (12.10.92) (Family: none)	14
Y	US, 4365006, A (ENERGY RESERCH CORPORATION), 21 December, 1982 (21.12.82) & JP, 57-170462, A & EP, 61727, A2	14
X Y	JP, 7-57756, A (Toshiba Corporation), 03 March, 1995 (03.03.95), Claims; Par. No. [0019]; example (Family: none)	1,3-5,11-13,17 14
EA	JP, 2000-306594, A (Toyota Motor Corporation), 02 November, 2000 (02.11.00) (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B3/48, H01M8/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B3/48, H01M8/06, H01M8/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1969-2000年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP, 6-279001, A (出光興産株式会社) 4. 10月. 1994 (04. 10. 94), 特許請求の範囲, [0015]-[0016], [0042]-[0052] (ファミリーなし)	1-10, 13, 17 11, 12, 14 15, 16
X	EP, 576096, A2 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V.) 29. 12月. 1993 (29. 12. 93), 特許請求の範囲, 第4頁第27-29行 & JP, 6-92603, A 特許請求の範囲, [0012]第11-14行 & CN, 1081998, A	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 12. 00

国際調査報告の発送日

19. 12. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋美佐子

4 G 9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 85/05094, A1 (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY P. L. C.) 21. 11月. 1985 (21. 11. 85) 請求項1, 19, TABLE2の実施例3, 4 & JP, 60-239301, A 請求項1, 19, 第2表の実施例3, 4 & EP, 164864, B & US, 4758375, A & C N, 8504091, A	1, 2, 5-7,
X	JP, 60-161303, A (大阪瓦斯株式会社) 23. 8月. 1985 (23. 08. 85) 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第5行-同頁右上欄下から第4行(ファミリーなし)	1-12
Y	JP, 2-160603, A (川崎重工業株式会社) 20. 6月. 1990 (20. 06. 90) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	11, 12
X Y	JP, 11-139802, A (アイシン精機株式会社外1名) 25. 5月. 1999 (25. 05. 99) & DE, 19850864, A	1, 13, 17 14
Y	JP, 4-286870, A (日本電信電話株式会社) 12. 10月. 1992 (12. 10. 92) (ファミリーなし)	14
Y	US, 4365006, A (ENERGY RESERCH CORPORATION) 21. 12月. 1982 (21. 12. 82) & JP, 57-170462, A & EP, 61727, A2	14
X Y	JP, 7-57756, A (株式会社東芝) 3. 3月. 1995 (03. 03. 95) 特許請求の範囲, [0019], 実施例 (ファミリーなし)	1, 3-5, 11-13, 17 14
E A	JP, 2000-306594, A (トヨタ自動車株式会社) 2. 11月. 2000 (02. 11. 00) (ファミリーなし)	1-17